This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010990327
WPI Acc No: 1996-487276/199649
XRAM Acc No: C96-152684
XRPX Acc No: N96-410582

Ink-jet medium for bright, dense and high resolution colour images - comprises polymerisable cpd. and coupling agent surface-treated alumina hydrate, preventing beading useful for improved ink absorption

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: KONDO Y; SANTO T; SUGATA H; TOMIOKA H
Number of Countries: 010 Number of Patents: 007
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 741045	A1	19961106	EP 96106832	A	19960430	199649	B
JP 9076628	A	19970325	JP 96107570	A	19960426	199722	
JP 2921786	B2	19990719	JP 96107570	A	19960426	199934	
US 5965252	A	19991012	US 96640110	A	19960430	199949	
EP 741045	B1	19991027	EP 96106832	A	19960430	199950	
DE 69604858	E	19991202	DE 604858	A	19960430	200003	
			EP 96106832	A	19960430		
US 6558740	B1	20030506	US 96640110	A	19960430	200338	
			US 99330319	A	19990611		

Priority Applications (No Type Date): JP 96107570 A 19960426; JP 95107456 A 19950501; JP 95173619 A 19950710
Cited Patents: 5.Jnl.Ref; EP 649752; JP 2276670; JP 58011191; JP 60224580; JP 62178384; JP 63170081
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 741045	A1	E	42	B41M-005/00	
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL					
JP 9076628	A		28	B41M-005/00	
JP 2921786	B2		29	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 9076628
US 5965252	A			B41M-005/26	
EP 741045	B1	E		B41M-005/00	
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL					
DE 69604858	E			B41M-005/00	Based on patent EP 741045
US 6558740	B1			B05D-005/04	Div ex application US 96640110
					Div ex patent US 5965252

Abstract (Basic): EP 741045 A

A printing medium comprises:

(1) a substrate; and

(2) an ink-receiving layer comprising an alumina hydrate surface-treated with a coupling agent.

Also claimed are:

(i) image forming process using the above medium;

(ii) a process for producing a printing medium comprising using a dispersion of an alumina hydrate surface treated with a coupling agent and a binder;

(ii) process for producing the medium comprising using a dispersion of coupling agent of hydrolysate, alumina hydrate and binder; and

(iii) a process for producing a printing medium comprising using dispersion of an alumina hydrate surface treated with a coupling agent and a polymerisable cpd..

USE - Used in printing with water based inks.

ADVANTAGE - The medium prevents beading and provides high optical density, bright colour tone, high resolution and improved ink absorption.

Surface hardness and film properties are also improved.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－76628

(43)公開日　平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｂ４１Ｍ　5/00			Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	
Ｂ４１Ｊ　2/01			Ｄ０６Ｐ　5/00	１１１Ａ	
Ｄ０６Ｐ　5/00	１１１		Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ	
// Ｄ２１Ｈ　19/38			Ｄ２１Ｈ　1/22	Ｂ	

審査請求　未請求　請求項の数32　ＯＬ　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願平8－107570

(22)出願日　平成8年(1996)4月26日

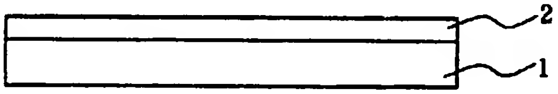
(31)優先権主張番号　特願平7－107456
(32)優先日　平7(1995)5月1日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願平7－173619
(32)優先日　平7(1995)7月10日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者　三東　剛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　冨岡　洋
東京都大田区下丸子3丁目30番2号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　菅田　裕之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号　キヤノン株式会社内
(74)代理人　弁理士　若林　忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　被記録媒体、該媒体の製造方法、該媒体を用いた画像形成方法

(57)【要約】
【課題】　ビーディングの発生を抑え、画像濃度が高く、色調が鮮明で、解像度が高く、インク吸収性に優れたインクジェット記録に適する被記録媒体を提供する。
【解決手段】　カップリング剤で表面処理したアルミナ水和物とバインダーまたは重合性化合物とを含む分散液を支持体1上に塗布した後、乾燥させあるいは前記重合性化合物を重合させることにより支持体1上にインク受容層2を形成して被記録媒体を製造する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　カップリング剤を用いて表面処理されたアルミナ水和物を含むインク受容層を支持体上に備えたことを特徴とする被記録媒体。

【請求項2】　カップリング剤がシラン系、チタネート系、アルミニウム系またはジルコニウム系カップリング剤から選択される請求項1の被記録媒体。

【請求項3】　アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている面積が0．1～30％の範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項4】　アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている面積が0．5～20％の範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項5】　アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている面積が0．7～15％の範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項6】　アルミナ水和物の細孔容積が0．1～1．0ml／gの範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項7】　アルミナ水和物のBET比表面積が40～500m²／gの範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項8】　インク受容層の細孔容積が0．1～1．0ml／gの範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項9】　インク受容層のBET比表面積が40～450m²／gの範囲にある請求項1の被記録媒体。

【請求項10】　インク受容層がバインダーを含む請求項1の被記録媒体。

【請求項11】　アルミナ水和物とバインダーの混合比が、重量基準で1：1～30：1の範囲にある請求項10の被記録媒体。

【請求項12】　アルミナ水和物とバインダーの混合比が、重量基準で5：1～20：1の範囲にある請求項11の被記録媒体。

【請求項13】　インク受容層が、重合性化合物の重合物を含む請求項1の被記録媒体。

【請求項14】　インクの小滴を微細孔から吐出させて被記録媒体に付与して画像を形成する方法において、被記録媒体として請求項1乃至13のいずれかの被記録媒体を使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項15】　インクに熱エネルギーを付与してインク滴を吐出させる請求項14の画像形成方法。

【請求項16】　支持体上にインク受容層を形成して製造される被記録媒体の製造方法において、カップリング剤を用いて予め表面処理したアルミナ水和物とバインダーとを含む分散液を支持体上に塗工した後、乾燥することによりインク受容層を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項17】　支持体上にインク受容層を形成して製造される被記録媒体の製造方法において、カップリング剤又はその加水分解生成物、アルミナ水和物とバインダーとを含む分散液を支持体上に塗工した後、乾燥することによりインク受容層を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

2

【請求項18】　支持体上にインク受容層を形成して製造される被記録媒体の製造方法において、カップリング剤を用いて予め表面処理したアルミナ水和物と重合性化合物とを含む分散液を支持体上に塗工した後、重合性化合物を重合させることによりインク受容層を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項19】　カップリング剤がシラン系、チタネート系、アルミニウム系またはジルコニウム系カップリング剤から選択される請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項20】　アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている面積が0．1～30％の範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項21】　アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている面積が0．5～20％の範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項22】　アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている面積が0．7～15％の範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項23】　アルミナ水和物の細孔容積が0．1～1．0ml／gの範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項24】　アルミナ水和物のBET比表面積が40～500m²／gの範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項25】　インク受容層の細孔容積が0．1～1．0ml／gの範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項26】　インク受容層のBET比表面積が40～450m²／gの範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項27】　アルミナ水和物とバインダーの混合比が、重量基準で1：1～30：1の範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項28】　アルミナ水和物とバインダーの混合比が、重量基準で5：1～20：1の範囲にある請求項16～18のいずれかの被記録媒体の製造方法。

【請求項29】　前記重合性化合物が、未重合時皮膜性を有し、かつ重合性官能基を1分子当たり10～700個有する重合性バインダーである請求項18の被記録媒体の製造方法。

【請求項30】　前記重合性バインダーの未重合時の引張り強度が、ASTM　D638に従った測定において10～800kg／cm²である請求項29の被記録媒体の製造方法。

【請求項３１】　前記重合性バインダーの未重合時の分子量が、１万〜６０万の範囲にある請求項１８の被記録媒体の製造方法。

【請求項３２】　前記分散液に重合開始剤を含む請求項１８の被記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いたインクジェット記録に適する被記録媒体に関するものであり、とりわけビーディングの発生を抑え、画像濃度が高く、色調が鮮明で、解像度が高く、かつインク吸収能力に優れた被記録媒体に関する。また、本発明は、上記の諸特性に加え、表面硬度、皮膜性が良好な被記録媒体に関する。

【０００２】更に本発明は、上記の被記録媒体を製造する方法及び該媒体を用いた画像形成方法に関する。

【０００３】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きい、現像、定着が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【０００４】近年、ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いた塗工層を有する被記録媒体が提案されており、例えば、米国特許明細書第４，８７９，１６６号、同５，１０４，７３０号、特開平２－２７６６７０号公報、同４－３７５７６号公報、同５－３２０３７号公報に開示されている。

【０００５】これらのアルミナ水和物を用いた被記録媒体は、アルミナ水和物が正電荷を持っているため、インク中の染料の定着が良く、かかるアルミナ水和物を含むインク受容層は透明性が良好であり、印字濃度が高く、発色の良い画像が得られること、従来、シリカ化合物を用いることで発生していた黒色インクの茶変、耐光性の低下などの問題点がないこと、更に、画質、特にフルカラー画像における画質及び光沢の点及びＯＨＰ用シートへの応用の点で従来の被記録媒体に比べ好ましいなどの長所を有する。

【０００６】しかしながら、このアルミナ水和物の持つ長所を被記録媒体に十分に反映させる為には以下の改善が必要である。

【０００７】１）近年の高画質、特にフルカラー画像化に対しては、印字のインク量が多くなるのでインクの高吸収性が要求される。インク吸収性が悪いと、印字したインクがインク受容層の細孔で吸収し切れずにインク受容層表面に溢れ出て滲みが発生し、印字品位や色再現性を劣化させたり、定着前の流動性を持つインクが流れて集合し、ビーディング（印字の不均一）が発生するという問題がある。

【０００８】ここでビーディングとは、被記録媒体に印字されたインク滴が吸収等の過程を経て凝集して大きな液滴になるために発生する現象であり、インク吸収の遅い媒体や、インク中の染料定着速度の遅い媒体に発生し易く、あるいはインク吸収性の良好な媒体でも多量のインクが付与されたときに発生し易いといわれている。

【０００９】ビーディングは、インク受容層を設けた被記録媒体において、インク受容層の表面に観察され、透明なインク受容層ではその内部にも観察される。

【００１０】かかるビーディングを解消するために、特開平１－２２２９８５号公報では、インク受容面に、オイル滴やフッ素樹脂粒子の疎水性微粒子を付与することが開示されている。

【００１１】しかしながらこの方法では、疎水性微粒子の付与量の調整が容易ではなく、その量が少なすぎると効果はなく、多すぎると逆にインク吸収性が低下し、かえってビーディングを誘発し易い。

【００１２】またこの方法では、ビーディングに対する効果は、インク受容層表面に限られ、インク受容層中に浸透したインクによってもたらされる、インク受容層内部でのビーディングに対してはほとんど効果を発揮しない。

【００１３】特開昭６０－２２４５８０号公報には、シランカップリング剤で表面処理された合成無定形シリカをインク受容層に使用することにより、ドットの滲み具合を調整することが開示され、特開昭６２－１７８３８４号公報には、同様にシランカップリンク剤で表面処理されたシリカをインク受容層に使用することにより、画像の耐光性を向上させることが開示されている。

【００１４】しかしながら、シリカは２次凝集体のサイズが大きいため、これを含む多孔性のインク受容層は、無光沢で白色の塗工面を有する。そのためかかるシートは支持体として紙を用いた塗工紙としての応用しかなく、近年の高画質化に伴う、高光沢で写真調の画像が得られる媒体や透明なＯＨＰ用のシートへの応用が行えなかった。

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、

１）インク受容層が透明性を有し、ビーディングの発生

を抑え、画像濃度が高く画像の解像性が良好であり、色調が鮮明で良好なインク吸収性を有する被記録媒体及びこれを用いた画像形成方法を提供する、

2）画像の色味変化がなく、色再現性が良く、耐水性、耐候性が良好であり、更にカールし難い被記録媒体及びこれを用いた画像形成方法を提供する、

3）分散液の製造条件、塗工条件、乾燥条件のマージンが広く、安定で、高速塗工可能で、高生産性である被記録媒体の製造方法を提供する、ことである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ね、本発明に至った。

【0017】即ち、本発明は、カップリング剤を用いて表面処理されたアルミナ水和物を含むインク受容層を支持体上に備えたことを特徴とする被記録媒体である。

【0018】また本発明は、インクの小滴を微細孔から吐出させて被記録媒体に付与して画像を形成する方法において、前記被記録媒体を使用することを特徴とする画像形成方法である。

【0019】更に本発明は、1）支持体上にインク受容層を形成して製造される被記録媒体の製造方法において、カップリング剤を用いて予め表面処理したアルミナ水和物とバインダーとを含む分散液を支持体上に塗工した後、乾燥することによりインク受容層を形成する、

2）支持体上にインク受容層を形成して製造される被記録媒体の製造方法において、カップリング剤又はその加水分解生成物、アルミナ水和物とバインダーとを含む分散液を支持体上に塗工した後、乾燥することによりインク受容層を形成する、あるいは3）支持体上にインク受容層を形成して製造される被記録媒体の製造方法において、カップリング剤を用いて予め表面処理したアルミナ水和物と重合性化合物とを含む分散液を支持体上に塗工した後、重合性化合物を重合させることによりインク受容層を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下更に本発明を詳細に説明する。

【0021】本発明の被記録媒体は、図1に示すように、支持体1上に主としてカップリング剤を用いて表面処理されたアルミナ水和物とバインダーからなるインク受容層2が形成された構成である。

【0022】本発明に用いられるアルミナ水和物は、下記一般式により表わされるものである。

【0023】$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$

〔式中、nは0、1、2又は3の整数のうちのいずれかを表わし、mは0～10、好ましくは0～5の値を表す。mH_2Oは多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mは整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼するとmは0の値に達することもありうる。〕

【0024】本発明の実施に好適なアルミナ水和物としては、X線回折法による分析でベーマイト構造もしくは非晶質を示すアルミナ水和物であり、特に特願平5－125437等、同5－125438号、同5－125439号、同6－114571号に記載のアルミナ水和物を用いるのが好ましい。特に透明性、発色性、インク吸着性の点でアルミナ水和物がベーマイト構造もしくは無定型化合物であることが好ましく、また、平均アスペクト比が3～10の平板状アルミナ水和物であることが好ましい。

【0025】前記アルミナ水和物は、製造過程において細孔物性の調整がなされるが、後述するインク受容層のBET比表面積、細孔容積を満たす被記録媒体を得るためには、細孔容積が0．1～1．0ml／gであるアルミナ水和物を用いることが好ましい。アルミナ水和物の細孔容積が上記範囲外であるとインク受容層の細孔容積を規定範囲内にすることが困難になる。

【0026】また、BET比表面積については、40～500m^2／gであるアルミナ水和物を用いることが好ましい。アルミナ水和物のBET比表面積が、上記範囲外であると、インク受容層の比表面積を前記規定範囲にとどめることが困難になる。

【0027】本発明において、上記アルミナ水和物の表面処理を行うカップリング剤としては、シラン系、チタネート系、アルミニウム系またはジルコニウム系のカップリング剤が使用される。

【0028】アルミナ水和物表面を上記カップリング剤で処理した場合にカップリング剤の金属、例えばSi，Ti，Al又はZrを介して有機基が加水分解されずに結合していることが必要である。これらのカップリング剤の好ましい例として以下のものが挙げられる。

【0029】シラン系カップリング剤は一般式R_pSiX_{4-p}（Rは置換されていても良いアルキル基、アルケニル基またはアリール基等の炭化水素基を、Xは加水分解基を、pは1～3の整数を示す。ただしpが2及び3の場合、Rは同一でも異なっていても良い。）で表わされる。Rはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基、アラルキル基、アミノ基、ジアミノ基、エポキシ基、メルカプト基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、ウレイド基、クロル基、シアノ基等を有する炭化水素基が挙げられ、Xとしては、アルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン又はアシルオキシ基から選択される加水分解可能な置換基、例えばメトキシ基、エトキシ基、クロル基等が挙げられる。

【0030】さらにシラン系カップリング剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシ

シラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、β－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジクロロシラン、γ－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジエトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ－アニリノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル［3－（トリメトキシシリル）プロピル］アンモニウムクロライドなどのジアルコキシシラン化合物、ジアシルオキシシラン化合物、トリアルコキシシラン化合物、トリアシルオキシシラン化合物、トリフェノキシシラン化合物又はその加水分解物が挙げられる。

【0031】また、トリメチルメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物及びその加水分解物、トリメチルクロロシラン、メチルビニルクロロシラン、フェニルトリクロロシランなどのクロロシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン、N－トリメチルシリルアセトアミド、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類及びその加水分解物も好適にアルミナ水和物の表面処理に使用することができる。

【0032】チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（N－アミノエチル－アミノエチル）チタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネートが好ましい。また、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2－ジアリルオキシルメチル－1－ブチル）－ビス（ジトリデシル）ホスフェートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（2－エチルヘキシル）チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタニウムジプロポキシビスアセチルアセトネート等のチタンのアルコキシド又はキレート化合物ならびにそれらの加水分解物があげられる。

【0033】アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムジイソプロポキシビスアセチルアセトネート、モノ－sec－ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウムのアルコキシド又はキレート化合物ならびにそれらの加水分解物をあげることができる。

【0034】ジルコニウム系カップリング剤としては、例えば、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラキスエチルラクテート、ジルコニウムジブトキシビスエチルラクテート等のジルコニウムのアルコキシド又はキレート化合物ならびにそれらの加水分解物があげられる。

【0035】これらのカップリング剤は単独であるいは2種以上混合して使用しても良い。

【0036】カップリング剤の添加量は、アルミナ水和物の諸物性とカップリング剤の種類によって種々異なるものであるが、概してアルミナ水和物に対して0．1～30重量％、好ましくは0．5～20重量％、さらに好ましくは1～10重量％の範囲を使用すれば本発明における表面処理の効果が得られる。最も好ましいカップリング剤の添加量は、アルミナ水和物の表面積のうちカップリング処理されている被覆面積の割合が0．1～30％、好ましくは0．5～20％、更に好ましくは0．7～15％となる量である。より具体的には、アルミナ水和物原料粉体の表面上にカップリング剤の単分子膜が100％覆う量a（g）は、カップリング剤の最小被覆面積およびアルミナ水和物の表面積によって決まり、即ち、次式で算出される。

【0037】a（g）＝｛アルミナ水和物の重量（g）×比表面積（m^2／g）｝／カップリング剤の最小被覆面積（m^2／g）

ゆえに、本発明における好ましいカップリング剤の添加量は0．001a（g）≦添加量（g）≦0．3a（g）で表わされる。

【0038】アルミナ水和物の表面積のうち、カップリング処理されている被覆面積の割合が0．1％未満では、充分な効果が得られず、30％を超えると、分散液の安定性や塗膜性能は向上するが、被記録媒体の基本性

能であるインク吸収性、解像性、色再現性が低下する。

【0039】カップリング処理されたアルミナ水和物のカップリング剤とアルミナ水和物の量比、あるいはこれを用いて形成したインク受容層中のカップリング剤とアルミナ水和物の量比は前述通り、カップリング剤の添加量により前記条件範囲となるように調整を行う。

【0040】また、カップリング処理されたアルミナ水和物とそれを用いた受容層からもアルミニウム系カップリング剤を除き、以下のように規定できる。

【0041】カップリング処理されたアルミナ水和物の粉体中のカップリング剤とアルミナ水和物の量比、あるいはこれを用いて形成したインク受容層中のカップリング剤とアルミナ水和物の量比は、X線光電子分光法（XPS又は、ESCA、以下これらを含めてESCAと表記する）による、ケイ素2s電子、チタン2s電子またはジルコニウム3s電子と、アルミニウム2s電子とのピーク高さとの比により求めることができる。

【0042】つまり、原子数比Si（2s）／Al（2s），Ti（2s）／Al（2s），Zr（3s）／Al（2s）により、カップリング剤の含有量を規定することができる。

【0043】ESCAによる測定では、これらのピークは試料の最表層10．0nm程度までの深さに存在する原子によるものと考えられる。

【0044】前記原子数比は、それぞれ得られた光電子ピークのピーク面積を光電子ピークの相対強度（C（1s）＝1）で割った値の比から、以下の式により求められる。

Si(2s)/Al(2s)=(Si(2s)ピーク面積/0.955)/(Al(2s)ピーク面積/0.753)

Ti(2s)/Al(2s)=(Ti(2s)ピーク面積/3.24)/(Al(2s)ピーク面積/0.753)

Zr(3s)/Al(2s)=(Zr(3s)ピーク面積/1.7)/(Al(2s)ピーク面積/0.753)

【0045】このときの光電子ピークの相対強度は、J. H.Scofield, J. Electron Spectrosc., 8, 1976, 129に記載の値を使用した。

【0046】励起源：Al Kα線、 C（1s）＝1
Al（2s）＝0．753，Si（2s）＝0．955
Ti（2s）＝3．24，Zr（3s）＝1．7

【0047】本発明では、この様にして求めた原子数比が、0．003〜0．3の範囲であることが望ましい。上記の範囲が0．003未満では、カップリング処理の効果が充分生かされず、0．3を越えると、分散液の安定性や塗膜性は向上するが、インク吸収性、解像性、色再現性が低下しやすい。

【0048】本発明においては、親水性のアルミナ水和物表面を前記カップリング剤を用いて部分的に疎水化することにより特にインク受容層中の内部でのビーディング発生の防止に効果がある。

【0049】前記カップリング剤のうち、アルミナ水和物の分散安定なpH3〜5における適度な反応性（急激な反応ではカップリング剤同士で高分子化（ゲル化）が起こる）と疎水化の度合いの調整のし易さからシラン系のカップリング剤がとりわけ好ましい。中でもRとして、メチル基、エチル基、イソプロピル基等のアルキル基、ビニル基、1−プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、プロパギル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基、ベンジル基、p−メチルベンジル基等のアラルキル基を有する炭化水素基を持つシラン系カップリング剤がその適度な疎水性の点で好ましい。

【0050】本発明におけるアルミナ水和物表面のカップリング処理方法は、カップリング剤メーカー（日本ユニカー（株）、東芝シリコーン（株）、信越シリコーン（株）、味の素（株））のカタログや技術資料等に詳しく記載されており、大きく分けて①乾式法、②湿式法、③スプレー法の3種類の方法がある。

【0051】①乾式法とは、アルミナ水和物粉体を市販のヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Vブレンダーなどの混合機に投入し、よく攪拌されている中へ、カップリング剤の水溶液（または溶剤希釈液あるいは原液）を噴霧あるいは点滴により添加する方法である。

【0052】②湿式法とは、アルミナ水和物を水などの媒体中に分散させ、高速攪拌を行ってスラリー状態になったところへカップリング剤溶液を添加し、乾燥させて処理する方法である。

【0053】③スプレー法とは、高温状態のアルミナ水和物にカップリング剤の水溶液をスプレーにより噴霧添加する方法である。

【0054】更に後述するバインダーとアルミナ水和物を混合する際に同時にカップリング処理する④インテグラルブレンド法（工程中処理法）も使用することができる。

【0055】いずれの方法においても、所望の被覆割合のカップリング処理したアルミナ水和物が得られるが、②湿式法により、水系中で加水分解しながら表面処理する方法が、均一処理が可能であることから好ましい。

【0056】より具体的にこの②湿式法を説明すると、アルミナ水和物粉体とカップリング剤及び、水、又はメタノール、エタノール、ブタノールなどの有機溶媒、あるいは水とこれら有機溶媒の混合物を加え、ホモミキサー、アジテーター、湿式ボールミル、超音波分散機、HEIDONスリーワンモーター（新東科学製）等を用い、懸濁せしめる。必要であれば、無機酸などの酸触媒を添加しても良い。

【0057】カップリング剤による表面処理を容易ならしめるための条件によっては、カップリング剤の沸点あるいは分解点を下回る温度で加温してもよい。この温度

はカップリング剤の種類によって異なるが、一般に20～200℃の範囲の温度であり、その時間は0．1～6時間である。

【0058】ついで、懸濁後のアルミナ水和物及び溶媒の乾燥は、20～200℃の範囲の温度でロータリー式エバポレーターなどを用いて加熱排気処理するか、懸濁液の上澄みを分別あるいは沪過する。さらに得られたアルミナ水和物スラリーを20～300℃の範囲の温度で、温度プログラム式乾燥器やエバポレーターなどで加熱処理するか、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥することによって乾燥させられる。さらに真空加熱乾燥しても構わない。

【0059】アルミナ水和物のカップリング剤による表面処理の加熱温度は、好ましくは40～200℃であり、より好ましくは80～150℃である。また加熱時間は温度や処理量によって異なるが、0．5～12時間、好ましくは1～6時間である。

【0060】インク受容層形成のための塗工液の分散媒として水を使用する場合、カップリング処理されたアルミナ水和物の粉体を用いるよりも、カップリング剤、アルミナ水和物及びバインダーを含む分散液を塗工液として用いる方が工程の簡略化の点で好ましい。

【0061】水分散液にカップリング剤の溶解及び加水分解、及びその反応性を調整する為に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、ｎ－ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等の極性の有機溶媒、蟻酸、酢酸、硝酸、塩酸等の酸触媒を添加しても良い。特にＤＭＦ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ＤＭＳＯは、カップリング剤の溶解性が良好であり好ましい。更に理由は不明であるが、インク受容層のインク吸収性及び吸収速度の向上も認められ好適である。

【0062】カップリング剤により表面処理されたアルミナ水和物の他に、以下のような顔料を混合して用いても構わない。これらの顔料もカップリング処理されていることが好ましいが、未処理品も全顔料の内50重量％以下であれば使用可能である。50重量％よりも多くなると本発明による効果が期待できなくなる。

【0063】本発明の被記録媒体に使用可能な顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸アルミニウム、アルミナ、ケイ酸、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、シリカ等の無機系顔料や、プラスチックピグメント、尿素樹脂顔料等の有機系顔料、及びこれらの併用が可能である。

【0064】本発明の被記録媒体において、上記アルミナ水和物と組み合わせて使用するバインダーの例としては、ニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロース、酢酸・酪酸セルロースなどのセルロースのエステル類；メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースのエーテル類；ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル重合物類；スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－アクリロニトリルコポリマー、スチレン－ブタジエン－アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル－酢酸ビニルコポリマーなどの共重合物類；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル重合物類；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類；ポリ（４，４－イソプロピリデン－ジフェニレン－コ－１，４－シクロヘキシレンジメチレンカーボネート）、ポリ（エチレンジオキシ－３，３’－フェニレンチオカーボネート）、ポリ（４，４’－イソプロピリデンジフェニレンカーボネート）、ポリ（４，４’－ｓｅｃ－ブチリデンジフェニレンカーボネート）、ポリ（４，４’－イソプロピリデンジフェニレンカーボネート－ブロック－オキシエチレン）などのポリカーボネート重合物類；ポリアミド類、ポリイミド類；エポキシ重合物類；フェノール重合物類；ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどのポリオレフィン類；及びゼラチンなどの天然あるいは合成の樹脂を挙げることができる。特に、ポリビニルブチラールやポリビニルホルマール、ポリビニルアセタールなどのようなビニル重合物類、あるいは塩化ビニル－酢酸ビニルコポリマーのようなビニルコポリマーが好ましい。

【0065】本発明の被記録媒体の有するインク受容層は、その全細孔容積が０．１～１．０ml／gの範囲になるように形成されるのが好ましい。インク受容層の細孔容積が上記範囲より大きい場合は、インク受容層にクラック、粉落ちが発生し易く、上記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収が低下し、特に多色印字を行った場合にインク受容層からインクが溢れて画像に滲みが発生し易い。

【0066】また、インク受容層のＢＥＴ比表面積については、20～450m^2／gの範囲が好ましい。この範囲より小さい場合、インク受容層の光沢性が低下し、またヘイズが増加するため画像に白モヤがかかったようになり易い。また、上記範囲より大きい場合、インク受容層にクラックが生じ易くなる。

【0067】前記ＢＥＴ比表面積及び細孔容積は、24時間、120℃で脱気処理した後、窒素吸着脱離方法に

より求めることができる。

【0068】本発明の特徴の一つであるがアルミナ水和物をシランなどのカップリング剤を用いて表面処理しているので水分散性の顔料を有機系（有機溶剤、バインダーを含む系）でも用いることができ、水系に比べ分散液の消泡性、安定性が良く、更に 高速塗工が可能になるという効果がある。

【0069】エコロジーの観点からは水系を採用する場合には、上記アルミナ水和物と組み合わせて使用するバインダーとしては、以下の水溶性高分子物質が好ましい。例えば、ポリビニルアルコール又はその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉又はその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチン又はその変性体、カゼイン又はその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン－酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド系樹脂などが好ましい。これらのバインダーは、単独であるいは複数種混合して用いることができる。

【0070】又、アルミナ水和物と上記の水溶性バインダーを含む分散液中には、硬化剤を併用することができ、これにより得られるインク受容層の耐水性を向上させることができる。

【0071】かかる硬化剤としては、水性ポリイソシアネート化合物（例えば、マイテックSW200（商品名）、三菱化学製）、水性アジリジン化合物（例えば、ケミタイトDZ－22E、PZ－33（いずれも商品名）、日本触媒化学工業製）、水溶性メラミン樹脂（例えば、スミレッズレジン613スペシャル、8%AC、EU、スミマールM－50W、M－40W、M－30W、MC－1（いずれも商品名）、住友化学工業製）、水溶性尿素樹脂（例えばサイメル60、80（商品名）、三井サイアナミド製；スミレッズ614スペシャル、633（いずれも商品名）、住友化学工業製）、水性オキサゾリン化合物（オキサゾリン系反応性ポリマーK－1020E（商品名）、日本触媒化学工業製）などが挙げられる。

【0072】硬化剤の使用量は、水溶性バインダーの固形分の5～40重量%程度である。水分散液全体としては、硬化剤はバインダーの一部と考えられる。

【0073】前記インク受容層のBET比表面積、細孔容積の範囲を満たす限りにおいて、前記アルミナ水和物とバインダーの混合比は重量比で1：1～30：1、好ましくは5：1～20：1の間で任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合は、インク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなってインクの吸収が悪くなる。

【0074】前記アルミナ水和物とバインダーとの分散液に用いられる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イロプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類、n－ヘキサン、シクロヘキサン、リグロインなどの脂肪族炭化水素類、あるいはテトラフルオロプロパノール、ペンタフルオロプロパノールなどのフッ素系溶剤などが1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0075】アルミナ水和物及びバインダーを含む分散液には、必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤を添加することも可能である。

【0076】耐水化剤としては、ハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0077】分散させる方法としては、ホモミキサー、高速強剪断分散機、ボールミル、サンドグラインダー、アトライター、コロイドミル、超音波分散機、圧力式ホモジナイザーなどの通常の分散に用いられる方法が好適に用いられる。

【0078】本発明の被記録媒体のインク受容層を保持する支持体としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、レジンコート紙などの紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用でき、特に制限はない。

【0079】熱可塑性フィルムの場合は、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、更にアルミナ水和物やチタンホワイトなどを充填したりあるいは微細な気泡により不透明化したシートを用いることもできる。

【0080】支持体にレジンコート紙を用いた場合、通常の写真プリントと同じ手触り、こし、風合いが得られ、更に本発明の被記録媒体は、インク受容層に高い光

沢性を有していることもあり、通常の写真プリントにかなり近似したものになる。

【0081】また、上記支持体とインク受容層との接着性を良好にするために、支持体にコロナ処理、火炎処理等の表面処理を行ったり、易接着層を下引き層として設けても良い。更にカールを防止するために支持体の裏面（インク受容層を設ける面とは反対の面）あるいは所定の部位に樹脂層や顔料層等のカール防止層及び／または加筆性の層を設けることもできる。

【0082】インク受容層は、カップリング処理されたアルミナ水和物と前記バインダーを含む分散液を塗工装置を用いて、支持体上に塗布、乾燥する方法により形成される。塗工方法としては、ブレードコート方式、エアーナイフ方式、ロールコート方式、ブラッシュコート方式、グラビアコート方式、キスコート方式、エクストルージョン方式、スライドホッパー（スライドビード）方式、カーテンコート方式、スプレー方式などを用いることができる。塗布された分散液の乾燥は、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤー等の熱風乾燥機、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機等、各種乾燥装置を用いて行うことができる。

【0083】分散液の塗布量は、乾燥固形分換算で0．5～60g／m^2、より好ましくは5～45g／m^2であるが、良好なインク吸収性、解像性を得るには、インク受容層を15μm以上、好ましくは20μm以上、特に25μm以上の厚みになるように塗布する必要がある。

【0084】本発明の別の態様は、バインダーとして重合性化合物を用いるものであり、これによりインク受容層表面の硬度を向上させるものである。

【0085】本発明に用いられる重合性化合物としては、一分子中に反応性ビニル基を少なくとも1個持つ化合物が利用でき、例えば、反応性ビニル基含有単量体、反応性ビニル基含有オリゴマー及び反応性ビニル基含有ポリマーからなる群より選択した1種以上を用いることができる。

【0086】重合性化合物の反応性ビニル基としては、例えばスチレン系ビニル基、アクリル酸系ビニル基、メタクリル酸系ビニル基、アリル系ビニル基、ビニルエーテル、酢酸ビニルなどのエステル系ビニル基など、重合反応性を有する置換もしくは非置換のビニル基が挙げられる。

【0087】これらの好ましい重合性化合物の具体例は次のとおりである。

【0088】例えば、スチレン、メチルスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、ジメチルアミノスチレン、シアノスチレン、ニトロスチレン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレン、カルボキシスチレン、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、ビニルピリジン、N－ビニルピロリドン、N－ビニルイミダゾール、2－ビニルイミダゾール、N－メチル－2－ビニルイミダゾール、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、β－クロロエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p－メチルフェニルビニルエーテル、p－クロルフェニルビニルエーテルなどの一価の単量体；例えばジビニルベンゼン、シュウ酸ジスチリル、マロン酸ジスチリル、コハク酸ジスチリル、グルタル酸ジスチリル、アジピン酸ジスチリル、マレイン酸ジスチリル、フマル酸ジスチリル、β，β－ジメチルグルタル酸ジスチリル、2－ブロモグルタル酸ジスチリル、α，α′－ジクロログルタル酸ジスチリル、テレフタル酸ジスチリル、シュウ酸ジ（アクリロキシエチル）、シュウ酸ジ（アクリロキシイソプロピル）、マロン酸ジ（アクリロキシエチル）、マロン酸ジ（アクリロキシイソプロピル）、コハク酸ジ（アクリロキシエチル）、グルタル酸ジ（アクリロキシエチル）、アジピン酸ジ（アクリロキシエチル）、マレイン酸ジ（アクリロキシエチル）、フマル酸ジ（アクリロキシエチル）、β，β－ジメチルグルタル酸ジ（アクリロキシエチル）、エチレンジアクリルアミド、プロピレンジアクリルアミド、1，4－フェニレンジアクリルアミド、1，4－フェニレンビス（オキシエチルアクリレート）、1，4－フェニレンビス（オキシメチルエチルアクリレート）、1，4－ビス（アクリロイルオキシエトキシ）シクロヘキサン、1，4－ビス（アクリロイルオキシメチルエトキシ）シクロヘキサン、1，4－ビス（アクリロイルオキシエトキシカルバモイル）ベンゼン、1，4－ビス（アクリロイルオキシメチルエトキシカルバモイル）ベンゼン、1，4－ビス（アクリロイルオキシエトキシカルバモイル）シクロヘキサン、ビス（アクリロイルオキシエトキシカルバモイルシクロヘキシル）メタン、シュウ酸ジ（メタクリロキシエチル）、シュウ酸ジ（メタクリロキシイソプロピル）、マロン酸ジ（メタクリロキシエチル）、マロン酸ジ（メタクリロキシイソプロピル）、コハク酸ジ（メタクリロキシエチル）、コハク酸ジ（メタクリロキシイソプロピル）、グルタル酸ジ（メタクリロキシエチル）、アジピン酸ジ（メタクリロキシエチル）、マレイン酸ジ（メタクリロキシエチル）、フマル酸ジ（メタクリロキシエチル）、フマル酸ジ（メタクリロキシイソプロピル）、β，β′－ジメチルグルタル酸ジ（メタクリロキシエチル）、1，4－フェニレンビス（オキシエチルメタクリレート）、1，4－ビス（メタクリロイルオキシエトキシ）シクロヘキサンアクリロイルオキシエトキシエチルビニルエーテルなどの2価の単量体；例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメ

タクリレート、ペンタエリスリトールトリ（ヒドロキシスチレン）、シアヌル酸トリアクリレート、シアヌル酸トリメタクリレート、1，1，1－トリメチロールプロパントリアクリレート、1，1，1－トリメチロールプロパントリメタクリレート、シアヌル酸トリ（アクリロキシエチル）、1，1，1－トリメチロールプロパントリ（エチルアクリレート）、シアヌル酸トリ（エチルビニルエーテル）、1，1，1－トリメチロールプロパンと3倍モルのトルエンジイソシアネートとの反応物とヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物、1，1，1－トリメチロールプロパンと3倍モルのヘキサンジイソシアネートとの反応物とｐ－ヒドロキシスチレンとの縮合物などの3価の単量体；例えばエチレンテトラアクリルアミド、プロピレンテトラアクリルアミド、ペンタエリスリトールテトラアクリルレートなどの4価の単量体；ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートなどの5価の単量体；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの6価の単量体など、更にはオリゴマー又はポリマーの末端に反応性ビニル基を残した重合性化合物、あるいはオリゴマー又はポリマーの側鎖に反応性ビニル基をつけた重合性化合物などを挙げることができる。なお、これらの重合性化合物を2種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0089】本発明において、重合性化合物には前述の皮膜性、結着性のない前記単量体以外に、上記反応性ビニル基含有オリゴマー及び反応性ビニル基含有ポリマーを含み、これらのうち重合性と同時に皮膜性、結着性の機能を有するもの（今後重合性バインダーと称する）は、本発明の重合性化合物として好ましく用いられる。

【0090】ここで皮膜性とは、この重合性バインダーを溶媒に溶解して基材上に塗工し、その後溶媒を蒸発除去したり、あるいはこの重合性バインダーを溶融して基材上に押し出しコーティングしたりすることで層状の皮膜が形成されることを意味する。

【0091】本発明において、重合性バインダーを用いた場合は、皮膜性、結着性のない重合性化合物を用いた場合に比べ、

①硬化収縮が少なく、カールが生じにくい

②重合性官能基を多く付加することができるので、重合＊速度が速い

③重合後の分子量が大きく、クラックが生じにくい

④主鎖部分がオリゴマー又はポリマーなので柔軟性があり、屈曲に強い

等の点で好ましい。

【0092】本発明に用いられる重合性バインダーは、その重合性官能基が前述したように重合性バインダーの主鎖であるオリゴマー又はポリマーの末端あるいは側鎖に結合していれば良いが、両末端に加え、側鎖にも重合性官能基が結合してなる重合性バインダーが好ましい。重合性バインダーとしては、1分子当り重合性官能基を3個以上有するものが好ましい。重合性官能基の数〔個／1分子〕は多くても1000〔個／1分子〕以下が好ましい。更に、重合性バインダーの有する重合性官能基の数は10～700〔個／1分子〕、特に20～500〔個／1分子〕が好ましい。

【0093】重合性官能基（反応性ビニル基）の個数〔個／1分子〕の測定

重合性バインダー中の反応性ビニル基は、公知の方法を用いることができるが、本発明ではHubl氏ヨウ素価測定法に従い求めた。この方法を用いた測定法の一例を以下に説明する。

【0094】1．0gの重合性バインダーを1lのフラスコに秤量し、10mlのクロロホルムを加えて溶解し、それに25mlのヨウ素溶液（25gのヨウ素を500mlの95%アルコールに溶解したものと30gの塩化水銀を500mlのアルコールに溶解したものを使用24時間前に各々等量混和した溶解を意味する）を加え、よく振とうして暗所に12時間放置する。同時に同様な操作を重合性バインダーだけ除いた他のフラスコで行いブランクとする。

【0095】12時間後両フラスコに20mlのヨウ化カリウム溶液（10%）、500mlの蒸留水を加えてよく振とうし、各々0．1N－$Na_2S_2O_3$溶液で滴定する。重合性バインダーのヨウ素吸収量は、重合性バインダーの入ったフラスコの方の0．1N $Na_2S_2O_3$溶液の消費量からブランクの消費量を引いた量となる。ここで、ヨウ素価は、以下の式から求まる。

【0096】

$$\text{ヨウ素価} = 0.127 \times V \times N \times 100 / W \quad \cdots (a)$$

V：重合性バインダーの入ったフラスコの方の0．1N－$Na_2S_2O_3$溶液の消費量

N：$Na_2S_2O_3$溶液の規定度

W：重合性バインダーの重量（g）

また、二重結合1個としての理論ヨウ素価は、

$$254 \times 100 / M \quad \cdots (b)$$

（M：重合性バインダーの数平均分子量）

であり、1分子内の二重結合、即ち反応性ビニル基の数は、測定ヨウ素価（a）／理論ヨウ素価（b）で求まる。

※【0097】本発明で使用する重合性バインダーが、インク受容層を層状に保持するためには、重合性バインダーのみの引張り強さが、ASTMD638に従った測定において1～1000kg／cm²、更には10～800kg／cm²であることが好ましい。

【0098】ASTMD638の測定方法は、次の通りである。

【0099】重合性バインダーをメチルエチルケトン、エタノール等の適当な溶媒に溶解するか、あるいは加熱溶解して、厚さ6mm以下の板を成形した後、ASTM

D638の規格に従い、II形の大きさの試験片を作製する。次いで、この試験片をB速度（0．50inch／min）で引張り、その時の強度を求める。

【0100】重合性バインダーは、例えば次のいずれかの組み合わせにより製造される。

（1）カルボキシ基を有するオリゴマー又はポリマーと、ヒドロキシル基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基の少なくともいずれかを有し、更に不飽和二重結合を有するモノマーとを反応させて得られる重合性バインダー。

（2）ヒドロキシル基を有するオリゴマー又はポリマーと、カルボキシ基、イソシアネート基、グリシジル基の少なくともいずれかを有し更に不飽和二重結合を有するモノマーとを反応させて得られる重合性バインダー。

（3）イソシアネート基を有するオリゴマー又はポリマーと、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基の少なくともいずれかを有し更に不飽和二重結合を有するモノマーとを反応させて得られる重合性バインダー。

（4）グリシジル基を有するオリゴマー又はポリマーと、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシ基の少なくともいずれかを有し更に不飽和二重結合を有するモノマーとを反応させて得られる重合性バインダー。

（5）アミノ基を有するオリゴマー又はポリマーと、グリシジル基、イソシアネート基、カルボキシル基の少なくともいずれかを有し、更に不飽和二重結合を有するモノマーとを反応させて得られる重合性バインダー。

【0101】重合性バインダーの主鎖を構成するための前記ポリマー又はオリゴマーとしては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸のホモポリマー、又はこれらのホモポリマーを構成するモノマーとアクリル系モノマーあるいはスチレン系モノマー等とのコポリマー；ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、セルロース類、フ＊ェノール類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のホモポリマー、又はこれらのホモポリマーを構成するモノマーとアクリル系モノマーあるいはスチレン系モノマーとのコポリマー；飽和ポリエステル、ポリメチレンジイソシアネート、イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂、エピビス型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルメタクリレートのホモポリマーまたはこれらのホモポリマーを構成するモノマーとアクリル系モノマーあるいはスチレン系モノマーとのコポリマー；ポリアリルアミン、ポリアミド等が挙げられる。

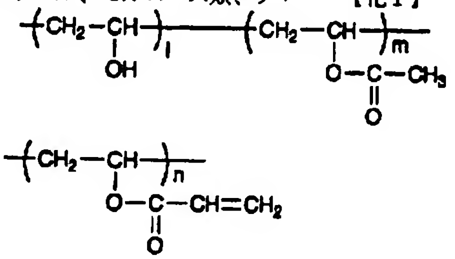
【0102】前記ポリマー又はオリゴマーに不飽和2重結合を導入するためのモノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート、グリセロールアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸ジアクリレート、フタル酸ジメタクリレート、コハク酸ジアクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0103】上記（1）～（5）の組合せから製造される好ましい重合性バインダーの例を以下に挙げる。

【0104】部分ケン化ポリビニルアルコールとアクリル酸からは、以下の構造式（a）の重合性バインダーが製造される。

【0105】

【化1】



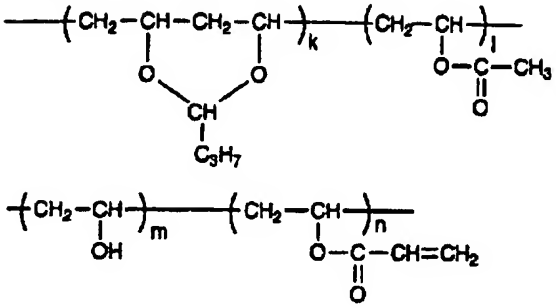
…（a）

【0106】ポリビニルブチラールとアクリル酸クロライドからは以下の構造式（b）の重合性バインダーが製造される。

※【0107】

【化2】

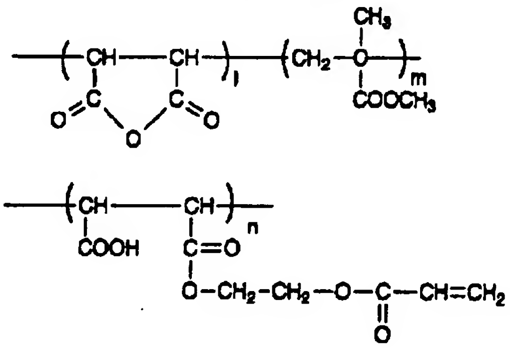
※



… (b)

【0108】無水マレイン酸系ポリマーとヒドロキシエチルアクリレートからは以下の構造式（ｃ）の重合性バインダーが製造される。

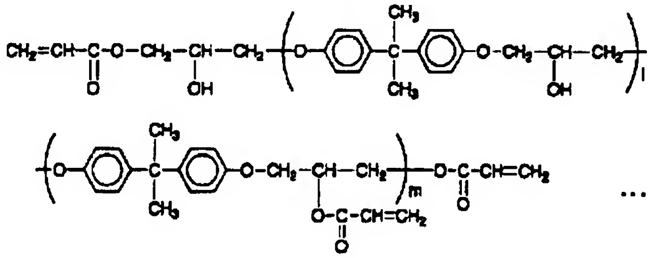
＊【0109】
【化3】
＊



… (c)

【0110】ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸からは以下の構造式（ｄ）の重合性バインダーが製造される。

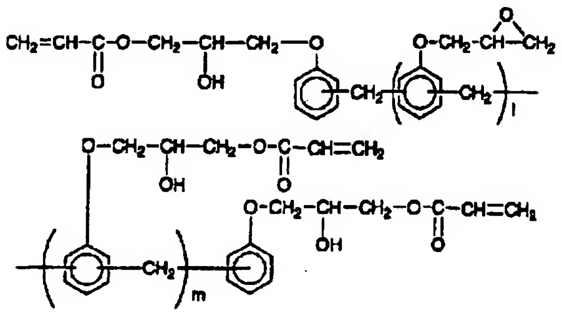
※【0111】
【化4】
※



… (d)

【0112】ノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸クロライドからは以下の構造式（ｅ）の重合性バインダーが製造される。

★【0113】
【化5】
★

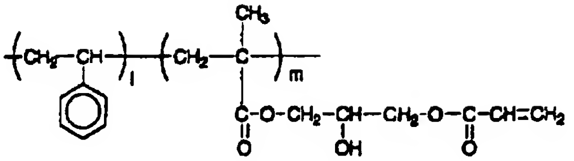


… (e)

【0114】アクリル樹脂とグリシジルアクリレートからは以下の構造式（ｆ）の重合性バインダーが製造され☆る。

☆【0115】

【化6】



…(f)

【0116】上記(a)～(f)の重合性バインダーにおいて、顔料分散性の点で(a)～(c)、(f)を用いるのが好ましい。更に合成が容易で、原料が安価かつ入手容易という点で(b)を用いるのが好ましい。

【0117】重合性バインダーの主鎖を構成するポリマー又はオリゴマーの分子量は、余り大きすぎると重合の際にバインダー分子の動きが低下し、反応性が落ちるという現象が生じる。しかし、本発明の重合性バインダーは皮膜性も必要であることから、重合性バインダーの分子量は５０００以上１００万以下が望ましく、更には１００００以上６０万以下が好ましい。

【0118】本発明において、重合性バインダーの分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、ポリスチレンを標準試料に使用して作成したキャリブレーションカーブを用いて求めた。

【0119】また、重合性バインダーのガラス転移温度としては、－３０℃以上が望ましく、更に0℃以上が好ましい。

【0120】重合性バインダーには、未反応のモノマー、オリゴマー又はポリマーが残存していてもかまわない。

【0121】また、本発明においては、機能材料((株)シーエムシー編集発行、１９８３年１２月号、P４８)に記載の重合性バインダー等も使用することができる。

【0122】重合性バインダーは、上記反応性ビニル基単量体などの皮膜性、結着性のない重合性化合物と併用しても良い。

【0123】本発明の特徴のひとつが、この重合性化合物(重合性バインダーを含む)を用いてインク受容層を形成することであるが、この重合性化合物を用いることにより、前述の種々問題点を解決することができる。

【0124】インク受容層の皮膜性を高め、表面硬度を向上させる場合、バインダー分子量が高いものを用いる方法があるが、これでは分散液粘度が上昇し、塗工が困難になる。重合性化合物は重合により高分子量化するので、分散液に混合するのは高分子量のものを用いる必要がなく、またむしろ低分子量のものでも良く、重合により高分子量バインダーとなり良好な皮膜性、結着性を発揮し、表面硬度が向上するものであれば用いることができる。

【0125】この低分子量の重合性化合物を用いることにより、分散液が低粘度で安定化することも勿論可能で、これにより塗工適性を向上させることができる。また分散液を無溶媒化することも可能となる。

【0126】本発明においてはアルミナ水和物がカップリング剤により表面処理されていることが重要、かつ大きな特徴であり、このため上記重合性化合物と混和することができる。更に、後述する有機溶剤中での分散も可能となる。

【0127】重合性化合物を重合させるために光重合開始剤および／または熱重合開始剤が使用できる。

【0128】熱重合開始剤としては公知の開始剤を使用でき、例えばアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤を挙げることができる。アゾ系開始剤とは分子中に窒素－窒素２重結合を少なくとも１個以上有する有機化合物で、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、アゾビスプロピオニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスメチルフェネチルカルボニトリル、アゾビスsec－アミロニトリル、アゾビスフェニルエタン、アゾビスシクロヘキシルプロピオニトリル、アゾビスメチルクロロエタン、ジアゾアミノベンゼン、トリチルアゾベンゼン、フェニルアゾイソブチロニトリル、９－(p－ニトロフェニルアゾ)－９－フェニルフルオレン、ニトロソアシルアリルアミン類、アゾチオエーテル類、p－ニトロベンゼンジアゾニウム塩などを挙げることができる。

【0129】また、過酸化物系開始剤としては分子中に酸素－酸素結合を少なくとも１個以上有する有機化合物であればほとんど全ての化合物が含まれる。たとえばメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、１，１′－ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１′－ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n－ブチル－４，４－ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)バレラート、２，２′－ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリイブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２－ジハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジターシャリイブチルパーオキサイド、ターシャリイブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α，α′－ビス(ターシャリイブチルパーオキシイソプ

ロピル）ベンゼン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ターシャリイブチルパーオキシ）ヘキサン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ターシャリイブチルパーオキシ）ヘキシン－3、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3，5，5－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、過酸化コハク酸、過酸化ベンゾイル、2，4－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m－トルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジー2－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジー2－エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（3－メチル－3－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシアセテート、ターシャリイブチルパーオキシイソブチレート、ターシャリイブチルパーオキシピバレート、ターシャリイブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリイブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリイブチルパーオキシ－3，5，5－トリメチルヘキサノエート、ターシャリイブチルパーオキシラウレート、ターシャリイブチルパーオキシベンゾエート、ジターシャリイブチルジパーオキシイソフタレート、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ターシャリイブチル過酸化マレイン酸、ターシャリイブチルパーオキシイソプロピルカルボネート等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、この他の公知の熱重合開始剤も使用できる。

【0130】光重合開始剤としては、例えばカルボニル化合物、イオウ化合物、ハロゲン化合物、レドックス系光重合開始剤等が挙げられる。

【0131】具体的にはカルボニル化合物としては、例えばベンジル、4，4－ジメトキシベンジル、ジアセチル、カンファーキノンなどのジケトン類；例えば4，4′－ジエチルアミノベンゾフェノン、4，4′－ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；例えばアセトフェノン、4－メトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；例えばベンゾインアルキルエーテル類；例えば2－シクロロチオキサントン、2－5－ジエチルチオキサントン、チオキサントン　3　カルボン酸－β－メトキシエチルエステルなどのチオキサントン類；ジアルキルアミノ基を有するカルコン酸およびスチリルケトン類；3，3′－カルボニルビス（7－メトキシクマリン）、3，3′－カルボニルビス（7－ジエチルアミノクマリン）などのクマリン類などがあげられる。

【0132】イオウ化合物としてはジベンゾチアゾリルスルフィド、デシルフェニルスルフィドなどのジスルフィド類などがあげられる。

【0133】ハロゲン化合物としては、例えば四臭化炭素、キノリンスルホニルクロライド、トリハロメチル基を有するS－トリアジン類などがあげられる。

【0134】レドックス系の光重合開始剤としては、3価の鉄イオン化合物（例えばクエン酸第2鉄アンモニウム）と過酸化物などを組み合せて用いるものや、リボフラビン、メチレンブルーなどの光還元性物質とトリエタノールアミン、アスコルビン酸などの還元剤を組み合せて用いるものなどがあげられる。

【0135】また以上に述べた光重合開始剤において、2種以上を組み合せてより効率の良い光重合反応を得ることもできる。

【0136】この様な光重合開始剤の組み合せとしては、ジアルキルアミノ基を有するカルコンおよびスチリルスチリルケトン類、クマリン類とトリハロメチル基を有するS－トリアジン類、カンファーキノンとの組み合せなどがあげられる。

【0137】また熱重合開始剤と光重合開始剤とを組み合わせて用いることもできる。

【0138】インク受容層形成成分として必要に応じて重合性を有しないバインダーを含有しても良い。このようなバインダーの具体例としては、ニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロース、酢酸・酪酸セルロースなどのセルロースのエステル類；メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースのエーテル類；ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル重合物類；スチレン－ブタジエンコポリマー、スチレン－アクリロニトリルコポリマー、スチレン－ブタジエン－アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル－酢酸ビニルコポリマーなどの共重合物類；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル重合物類；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類；ポリ（4，4－イソプロピリデン　ジフェニレン　コ　1，4　シクロヘキシレンジメチレンカーボネート）、ポリ（エチレンジオキシ－3，3′－フェニレンチオカーボネート）、ポリ（4，4′－イソプロピリデンジフェニレンカーボネート－コーテレフタレート）、ポリ（4，4′－イソプロピリデンジフェニレンカーボネート）、ポリ（4，4′－sec－ブチリデンフェニレンカーボネート）、ポリ（4，4′－イソプロピリデンジフェニレンカーボネート－ブロック－オキシエチレン）などのポリカーボネート重合物類；ポリアミド類、ポリイミド類；エポキ

シ重合物類；フェノール重合物類；ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどのポリオレフィン；及びゼラチンなどの天然あるいは合成の樹脂を挙げることができる。特に、ポリビニルブチラールやポリビニルホルマールなどのようなポリビニルアセタール、あるいは塩化ビニル酢酸ビニルコポリマーのようなビニルコポリマーが好ましい。

【0139】前記アルミナ水和物、重合性化合物を含む分散液を作製する際、分散媒、溶媒、希釈用など必要に応じて有機溶剤が用いられる。具体的には例えば、メタノール，エタノール，イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン，メチルエチルケトン，シクロヘキサノン，ジアセトンアルコールなどのケトン類、N，N－ジメチルホルムアミド，N，N－ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン，ジオキサン，エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル，酢酸エチル，酢酸ブチルなどのエステル類、クロロホルム，塩化メチレン，ジクロルエチレン、四塩化炭素，トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン，トルエン，キシレン，モノクロルベンゼン，ジクロルベンゼンなどの芳香族類、n－ヘキサン，シクロヘキサン，リグロインなどの脂肪族炭化水素類、あるいはテトラフルオロプロパノール，ペンタフルオロプロパノールなどのフッ素系溶剤などの1種あるいは2種以上が混合して用いられる。

【0140】本発明の特徴のひとつであるが、アルミナ水和物をシラン系などのカップリング剤を用いて表面処理しているので、水分散性のアルミナ水和物を有機系（重合性化合物、有機溶媒を含む系）でも用いることができ、水系に比べ分散液の消泡性、安定性が好ましく、更に高速塗工が可能になるという効果を奏する。

【0141】エコロジーの観点から水系を採用する場合には、上記重合性化合物のうち、親水性のものが用いられ、適宜用いられるバインダー（重合性のないもの）は、下記のような水溶性高分子物質が好ましい。即ち、ポリビニルアルコールまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉またはその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド系樹脂などが好ましい。これらのバインダーは、単独であるいは複数種混合して用いることができる。

【0142】前記重合性化合物及びバインダーの合計量と、アルミナ水和物との比率は、前記インク受容層のBET比表面積、細孔容積の範囲を満たす限りにおいて、重量比で1：1～1：30、好ましくは1：5～1：20の間で任意に選択できる。重合性化合物とバインダーの合計量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し易く、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなってインクの吸収が低下しやすい。

【0143】重合性化合物を重合させる手段としては電子線照射、紫外線照射、加熱等がある。

【0144】電子線（EB）照射には走査型、あるいはカーテン型の電子線照射装置が用いられる。重合開始剤は特に必要ではない。

【0145】紫外線照射にはその光源として、例えば、太陽光、タングステンランプ、水銀灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、蛍光灯などが用いられる。この場合、重合開始剤としては光重合開始剤が必要であり、光重合開始剤の吸収波長を含む光が照射される。

【0146】加熱には前記の乾燥装置、ホットプレート、ヒートロール、サーマルヘッド等を使用することができ、更に基材に発熱素子を設け、それに通電して加熱する方法や赤外線またはレーザー光照射による加熱方法も利用できる。この場合、重合開始剤としては熱重合開始剤が必要である。加熱温度は、種々条件に応じて異なるが、望ましくは、70～250℃であり、更に好ましくは80～160℃である。塗工後の乾燥において、有機溶媒の除去と熱重合とが合わせて行なわれても構わない。

【0147】上記電子線照射、紫外線照射による重合を行なう際、同時に上記加熱手段により加熱を行ない、重合速度を速めることもできる。

【0148】更に上記重合手段を組み合わせて使用しても構わない。

【0149】本発明におけるインク受容層は単層構成でも多層構成でもいずれでも良い。多層構成の例としては、特開昭57－89954号公報、同60－224578号公報、同61－12388号公報に記載された構成が挙げられる。例えば、特開昭61－12388号公報に記載のインク透過層を本発明のインク受容層の上に更に設けても良い。また、インク受容層は支持体の少なくとも片面に設けられているが、カールの防止、両面へのインクジェット記録等の目的のために支持体の両面に設けても良い。

【0150】本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色材（染料もしくは顔料）、水溶性有機溶剤及び水を含むものである。染料としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、被記録媒体との

組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも使用できる。

【0151】水溶性染料は、一般に水または水と有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤などとの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が20～90重量%、好ましくは60～90重量%の範囲内となるように調整するのが好ましい。

【0152】また、インクには水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させるために可溶化剤を加えることもできる。更に特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤、保存安定剤などの添加剤を加えて用いることもできる。

【0153】前記被記録媒体に上記インクを付与して記録を行う画像形成方法としては、インクジェット記録方法が好ましく、該記録方法はインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭54－59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0154】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0155】アルミナ水和物の製造

米国特許明細書第4，242，271号に記載された方法で、アルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許明細書第4，202，870号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーにアルミナ水和物固形分が7．9%になるまで水を加えた。水添加されたアルミナスラリーのpHは9．5であった。このスラリーに3．9%の硝酸溶液を加えてpHを調整し、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを75℃でスプレー乾燥して表1に示すアルミナ水和物（A及びB）を得た。これらのアルミナ水和物のBET比表面積及び細孔容積を以下の方法で求めた。

【0156】（評価項目）

1）細孔容積（PV）：120℃で24時間脱気処理した後、窒素吸着脱離法によりカンタクローム社製、「オートソーブI」（商品名）を用いて測定した。

2）BET比表面積（SA）：Brunauerらの方法を用いて計算し、求めた。結果を表1に示す。

【0157】

【表1】

表1

アルミナ水和物	SA (m^2/g)	PV (ml/g)
A	105．4	0．54
B	235．6	0．59

【0158】実施例1　湿式処理

カップリング処理アルミナ水和物の製造

前記アルミナ水和物B100重量部をメタノール／水（重量比8／2）混合溶媒に徐々に添加し、分散機（特殊機化工業（株）製、T．K．ホモミキサーM型）を用いて8000rpmで15分間撹拌した。ついで、撹拌しながら1．12重量部のγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）、A－174、最小被覆面積：316m^2／g）を含む5%メタノール溶液22．4重量部を20分間かけて徐々に滴下し、さらに分散機を用い8000rpmで10分間混合撹拌した。得られた混合物をロータリー式エバポレーターに装入し、75℃に加温しながら溶媒を留去し、残ったスラリーを浅いトレーに広げ、110℃で3時間乾燥してカップリング処理した。さらに粉砕処理して、シランカップリング処理アルミナ水和物（表面積のうちカップリング処理されている被覆面積の割合：1．5%）を得た。

【0159】被記録媒体の製造例1（有機溶剤分散系）

上記カップリング処理アルミナ水和物Bをメチルセロソルブに分散した分散液（固形分濃度18%）とポリビニルブチラール（積水化学工業（株）製、「エスレックBX－1」（商品名））のメチルセロソルブ溶液（固形分濃度10%）とを固形分重量比（P／B比＝カップリング処理アルミナ水和物固形分重量／ポリビニルブチラール固形分重量）が10／1になるようにそれぞれ計量して、24時間ボールミル処理して混合分散液（カップリング処理アルミナ水和物＋ポリビニルブチラールの固形分濃度＝15重量%）を得た。

【0160】支持体として白色ポリエステルフィルム（東レ（株）製、「ルミラーX－21」（商品名）、厚み100μm：WPと略す）上にコロナ放電処理を施しながら、前記分散液を200m／分の塗工速度でグラビアコーティングし、120℃で乾燥して乾燥塗工厚35μmのインク受容層を形成し、本発明の被記録媒体を得た。

【0161】得られた被記録媒体に対して種々の物性を後述の方法で測定し評価した。その結果を表4に示す。

【0162】実施例2～5及び参考例1、2

実施例1のカップリング処理アルミナ水和物の製造の際のγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの添加量を表2のように変更した以外は実施例1と同様に処

理してシランカップリング処理アルミナ水和物をそれぞれ得た。

【0163】更に実施例1と同様に分散、塗工して被記録媒体を得、同様に測定評価を行った。結果を表4に示す。

【0164】

【表2】

表2

	添加量（重量部）	カップリング処理されている被覆面積の割合（%） *)
実施例 1	1．12	1．5
実施例 2	0．37	0．5
実施例 3	3．7	5．0
実施例 4	11．2	15．0
実施例 5	22．4	30．0
参考例 1	33．6	45．0
参考例 2	0	0　（未処理）

＊）γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランでアルミナ水和物Bの100重量部が100％被覆される添加量：
100×235．6（m²／g）／316（m²／g）＝74．56重量部
に対して計算により求めたもの。

【0165】実施例6
実施例1のアルミナ水和物Bをアルミナ水和物Aに代えた以外は、実施例1と同様にシランカップリング処理、分散、塗工を行って、被記録媒体を得た。同様の方法で測定評価した結果を表4に示す。

【0166】実施例7（乾式処理）
アルミナ水和物B100重量部をヘンシェルミキサーに仕込み、混合撹拌しながらγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1．12重量部とキシレン100重量部とを混合した溶液をカップリング処理されている被覆面積の割合が1．5％となるように徐々に噴霧添加した。添加終了後、75℃に加熱しキシレンのみ揮散回収した。更に120℃で3時間加熱乾燥してシランカップリング処理アルミナ水和物を得た。

【0167】以下、実施例1と同様に分散、塗工して被記録媒体を得た。同様の方法で測定評価した結果を表4に示す。

【0168】実施例8（インテグラルブレンド）
未処理のアルミナ水和物Bに、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1．12重量部を含むメチルセロソルブ溶液を添加して、実施例1と同様に分散液を調製し、塗工を行って被記録媒体を得た。同様の方法で測定評価した結果を表4に示す。

【0169】実施例9～17
アルミナ水和物AとBに対して、表3に示すカップリング剤を用い、表4の組合せと添加量で実施例1と同様に処理してカップリング処理アルミナ水和物を得た。更に同様に分散、塗工して被記録媒体を得た。同様の方法で測定評価した結果を表4に示す。

【0170】

【表3】

表3

サンプルNo.	カップリング剤
1	γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（A－174、日本ユニカー製）
2	γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（A－187、日本ユニカー製）
3	γ－アミノプロピルトリメトキシシラン（A－1100、日本ユニカー製）
4	γ－メルカプロプロピルトリメトキシシラン（A－189、日本ユニカー製）
5	メチルトリメトキシシラン（TSL8113、東芝シリコーン製）
6	オクタデシルトリメトキシシラン（TSL8185、東芝シリコーン製）
7	イソプロピルトリ（N－アミノエチル－アミノエチル）－チタネート（「プレンアクト」（商品名）KR－44、味の素製）
8	イソプロピルトリメチルステアロイルチタネート（味の素製）
9	アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート（AL－M、味の素製）
10	アセチルアセトンジルコニウムブチレート（松本製薬製）

【0171】支持体としては、白色ポリエステルフィルム（WP）の他に、レジンコート紙（新王子製紙（株）製、厚み180μm：RCと略す）あるいは透明ポリエステルフィルム（東レ（株）製、「ルミラーT」（商品名）、厚み100μm：TPと略す）も使用した。

【0172】実施例18

実施例1のシランカップリング処理アルミナ水和物Bと未処理アルミナ水和物Aとを重量比8：2となるようにイソプロピルアルコール（IPA）／水＝6／4混合溶媒中に分散した分散液（固形分濃度18％）を得、更にこの分散液とポリビニルアセタール（積水化学工業（株）製、「エスレックKX－1」（商品名））のIPA／水＝6／4溶液（固形分濃度8％）とを固形分重量比（P／B比）が10／1となるように計量して24時間ボールミル処理して、混合分散液を得た。

【0173】支持体としてWP上にコロナ放電処理を施＊しながら、前記分散液を50m／分の塗工速度でキスコートし、120℃で乾燥して、乾燥塗工厚35μmのインク受容層を有する被記録媒体を形成した。

【0174】実施例1と同様に測定評価し、その結果を表4に示す。

【0175】実施例19

実施例18の未処理アルミナ水和物Aの代わりに未処理のシリカ（コロイダルシリカ、「スノーテックス」（商品名）IPA－ST（イソプロパノール30wt％分散液）、日産化学工業（株）製）を用いた以外は同様にして、分散、塗工して被記録媒体を得た。同様に測定評価した結果を表4に示す。

【0176】参考例3

カップリング処理を行っていないアルミナ水和物Bをイオン交換水に分散した分散液（固形分濃度18％）とポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製、「ゴ

ーセノールNH−18」(商品名))をイオン交換水に溶解した水溶液(固形分濃度10%)とを固形分重量比(P/B比)=10/1となるようにそれぞれ計量して24時間ボールミル処理して混合分散液(固形分濃度15%)を得た。

【0177】実施例1のグラビアコーターを用い、10m/分の塗工速度でグラビアコーティングし、同様に乾燥して、乾燥塗工厚35μmの被記録媒体を得た。同様に測定評価した結果を表4に示す。

【0178】以下、上記で行った測定評価方法について説明する。

【0179】分散液諸物性の評価・測定方法1

1)分散状態

目視により評価した。ゲル化、不溶物が生じず良好なものを◎、良好だが粘度が高めのものを○、ゲル化あるいは不溶物が生じ分散不良となったものを×とした。

【0180】インク受容層諸物性の評価・測定方法1

1)インク受容層の塗膜状態

目視により評価した。平滑面が得られ良好なものを○、粗面あるいは不溶物付着等による欠陥が生じたものを×とした。

【0181】2)光沢度

光沢度計((株)堀場製作所製、「グロスチェッカーIG−320」(商品名))を用いて、非印字部を7点測定しこれらの平均値を求めた。

【0182】3)印字特性

1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを有するドロップオンデマンドタイプのインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分備えたインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクによりインクジェット記録を行って、インク吸収性、画像濃度、にじみ、ビーディングについて評価した。かかる評価は、常温常湿(23℃、60%RH)下で行った。

【0183】a)インク吸収性

下記組成のY、M、C、Bkインクを単色または多色でベタ印字した直後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて調べた。インク受容層に30ngのインクを1mm²当たり32×32ドット印字するインク量を400%とする。単色印字でのインク量を100%とし、インク量300%でインクが指に付着しないものを◎、インク量200%でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△とした。

【0184】b)画像濃度

下記組成のMインクでベタ印字した画像の画像濃度を、マクベス反射濃度計RD1255を用いて評価した(いずれの例においても4色中、Mの画像濃度が最も低かったので、ここでの評価対象とした)。

【0185】c)にじみ、ビーディング

下記組成のY、M、C、Bkインクを単色又は多色でベタ印字した後の被記録媒体表面の滲み、表面及び内部ビーディングを目視で観察し評価した。単色印字でのインク量を100%とし、インク量300%で滲み及びビーディングが発生していないものを◎、インク量200%で発生していないものを○、インク量100%で発生していないものを△とした。

【0186】インク組成

・インク染料(Y、M、C、Bk) 5部

・エチレングリコール 10部

・ポリエチレングリコール 10部

・水 75部

インク染料

Y:C.I.ダイレクトイエロー86

M:C.I.アシッドレッド35

C:C.I.ダイレクトブルー199

Bk:C.I.フードブラック2

【0187】d)耐水性

上記組成のMインクを単色でベタ印字した後のインクジェット記録媒体を流水中に3分間浸漬後、自然乾燥し、下記式により耐水度を求めた。

【0188】耐水度(%)=(流水浸漬後の画像濃度/流水浸漬前の画像濃度)×100

この耐水度の値が95%以上のものを◎、95%未満88%以上を○、88%未満を△とした(いずれの例においても4色中Mの耐水性がもっとも低かったのでここでの評価対象とした)。

【0189】e)カップリング剤とアルミナ水和物の量比の分析(原子数比)

ESCA(ESCALAB220i−XL, FISONS製)を用いて、以下の条件でインク受容層表面を分析した。

【0190】励起源:モノクロAlKα(1486.6eV)10KV−18mA

分析領域:約1mmΦ

正電荷中和電子銃:4eV−0.1mA

測定中の装置内圧力:5×10^{-9}Torr以下

広域スペクトル測定:Pass energy=50eV, 0〜1400eV

狭域スペクトル測定:Pass energy=20eV

【0191】

【表4】

表 4

実施例	1	2	3	4	5	参考例1	参考例2	6	7	8	9
アルミナ水和物	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	A
カップリング剤	①	①	①	①	①	①	なし	①	①1)	①2)	②
被覆面積の割合（%）	1.5	0.5	5.0	15.0	30.0	45.0	0(未処理)	1.5	1.5	1.5	3.0
分散状態	◎	○	◎	◎	◎	◎	×(ゲル化)	◎	◎	○	◎
支持体	WP	WP	WP	WP	WP	WP	WP	WP	WP	WP	RC
塗工スピード（m／分）	200	200	200	200	200	200	塗工×	200	200	200	150
受容層の塗膜	○	○	○	○	○	○	—	○	○	○	○
光沢度	63.0	62.7	63.4	63.9	64.3	64.5	—	61.5	62.9	62.7	62.0
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	○	△	—	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.85	1.84	1.88	1.86	1.82	1.78	—	1.89	1.84	1.82	1.87
にじみ	◎	◎	◎	◎	◎	△	—	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	○	—	◎	◎	◎	◎
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	◎	◎
ESCAのピーク比	0.0137	0.0045	0.0452	0.1367	0.2733	0.4102	—	0.0139	0.0136	0.0138	0.0278

1) 乾式処理
2) インテグラルブレンド

【0192】 ＊ ＊【表5】

表 4 （続き）

実施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	参考例3
アルミナ水和物	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	B
カップリング剤	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	①	①	—
被覆面積の割合（%）	5.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	0
分散状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
支持体	RC	RC	TP	TP	WP	RC	WP	WP	WP	TP	WP
塗工スピード（m／分）	150	150	150	150	200	200	200	200	50	50	10
受容層の塗膜	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×4)	○
光沢度	63.5	61.9	63.3	61.7	62.9	61.6	63.0	61.8	61.0	5.3	60.3
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.86	1.87	1.85	1.87	1.84	1.88	1.85	1.86	1.79	1.78	1.78
にじみ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
ESCAのピーク比	0.0456	0.1857	0.0182	0.0185	0.0091	0.0093	0.0138	0.0138	0.0138	0.0139	0.0000

3) 艶消し
4) 未乾燥

【0193】実施例20（水系インテグラルブレンド）
カップリング剤処理アルミナ水和物の製造
前記アルミナ水和物B　100重量部をイオン交換水／DMF（重量比8／2）混合溶媒に添加し、分散機（佐竹化学機械工業（株）、商品名：ポータブルミキサーA510、DSインペラー羽根使用）を用いて、1450rpmの回転速度で30分間撹拌した。※

※【0194】次いで撹拌しながら、上記分散液に2．24重量部のγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）、商品名：A－174、最小被覆面積：316m²／g）を含む2%水溶液（酢酸によりpHを4に調整し、溶解させたもの）を加えた。

【0195】得られたアルミナ水和物の表面積のうちカップリング処理された部分の被覆面積の割合が3．0%

であった。

【0196】被記録媒体の製造例2

ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）、商品名：ゴーセノールGH－23）をイオン交換水に溶解した水溶液（固形分濃度10％）を、アルミナ水和物Bとの固形分重量比（P／B）が10／1になるように計量して上記の分散液に加えた。更に硬化剤として水溶性メラミン樹脂（住友化学工業（株）、商品名：スミレッズレジン613スペシャル）を、ポリビニルアルコール／硬化剤の固形分重量比が10／2．5になるように上記の分散剤に加え、1450rpmの回転速度で3時間、攪拌し、最終的にアルミナ水和物／（ポリビニルアルコール＋水溶性メラミン樹脂）が重量基準で8／1の混合分散液（アルミナ水和物＋ポリビニルアルコール＋水溶性メラミン樹脂の固形分濃度：18重量％）を得た。＊

＊【0197】透明ポリエステルフィルム（TP）上にコロナ放電処理を施しながら、前記混合分散液を10m／分の塗工速度でキスコートし、145℃で乾燥して乾燥塗工厚40μmのインク受容層を形成し、本発明の被記録媒体を得た。

【0198】この被記録媒体の物性及び評価結果を表6に示す。

【0199】実施例21～25及び参考例4、5

実施例20のγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの添加量を表5のように変更したことを除いて、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。その結果を表6に示す。

【0200】

【表6】

表5

	添加量（重量部）	カップリング処理されている＊2）被覆面積の割合（％）
実施例20	2．24	3．0
実施例21	0．37	0．5
実施例22	1．12	1．5
実施例23	3．7	5．0
実施例24	11．2	15．0
実施例25	22．4	30．0
参考例 4	33．6	45．0
参考例 5	0	0

＊2）γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランでアルミナ水和物Bの100重量部が100％被覆される添加量：

100重量部×235．6（m²/g）／316（m²/g）＝74．56重量部

に対して計算により求めた。

【0201】実施例26

実施例20のアルミナ水和物Bをアルミナ水和物Aに代えたことを除いて実施例20と同様にして、シランカップリング処理・分散を行い、白色ポリエステルフィルム（WP）に塗工を行って、被記録媒体を得た．その結果を表6に示す。

【0202】実施例27

実施例20で使用したDMFをイオン交換水に置き換えたことを除いて実施例20と同様にして、シランカップリング処理・分散・塗工を行い、被記録媒体を得た。その※

※の結果を表6に示す。

【0203】実施例20の被記録媒体と比較すると、充分なインク吸収性を示したが、インク吸収速度が若干遅くなった。

【0204】実施例28～36

アルミナ水和物AとBに対して、前記表3に示すカップリング剤を用い、前記表5の組み合わせと添加量で実施例20と同様にして、カップリング処理・分散・塗工を行い、被記録媒体を得た．その結果を表6に示す。

【0205】比較例1

実施例２０のアルミナ水和物Ｂに代えてシリカ（商品名：ミズカシルＰ−７８Ａ、水澤化学工業（株）製、ＢＥＴ被表面積：３５０m²／g、ＢＥＴ細孔容積：１．５３ml／g、平均粒径：２．０μm）を用いたととを除いて実施例２０と同様にして、カップリング処理・分散・塗工を行い、被記録媒体を得た。その結果を表６に示す。

【０２０６】実施例３７

実施例２０で形成したインク受容層上に、実施例１で得た有機溶剤系分散液を該インク受容層上に塗工・乾燥して乾燥塗工厚１０μmの第２のインク受容層を形成し、被記録媒体を得た。その結果を表６に示す。

【０２０７】実施例３８

参考例５で形成したインク受容層上に、実施例１で得た有機溶剤系分散液を該インク受容層上に塗工・乾燥して乾燥塗工厚１０μmの第２のインク受容層を形成し、被記録媒体を得た。その結果を表６に示す。

【０２０８】実施例３９

アクリル酸・ビニルアルコール共重合体の５％水溶液（商品名：スミカゲルＬ−５Ｈ、住友化学工業製）を１０m／分の塗工速度で透明ポリエステルフィルム（ＴＰ）上にグラビアコーティングを行い、１４５℃で乾燥して乾燥塗工量１０μmの第１のインク受容層を形成した。更に該インク受容層上に、実施例１で得た有機溶剤系分散液を該インク受容層上に塗工・乾燥して乾燥塗工厚１０μmの第２のインク受容層を形成し、被記録媒体を得た。その結果を表６に示す。

【０２０９】実施例４０

実施例３９のアクリル酸・ビニルアルコール共重合体の５％水溶液に代えてカチオン変性ポリビニルアルコール（商品名：ポバールＣＭ−３１８、（株）クラレ製）をイオン交換水に溶解した１０％水溶液を用いたことを除いて、実施例３９と同様にして被記録媒体を得た。その結果を表６に示す。

【０２１０】実施例４１

実施例３９のアクリル酸・ビニルアルコール共重合体の５％水溶液に代えてポリビニルアセタール樹脂（商品名：エスレックＫＸ−１、積水化学工業製）をイソプロピルアルコール／イオン交換水：４０／６０の８％溶液を用いたことを除いて、実施例３９と同様にして被記録媒体を得た。その結果を表６に示す。

【０２１１】分散液諸物性の評価・測定方法２

１）分散液の安定性（粘度の経時変化）

粘度計（商品名：ビスメトロンＮｏ．２ローター３０ｒｐｍ、芝浦システム（株））を用いて分散終了直後の粘度を測定し、初期粘度と比較した。

【０２１２】室温で２４時間経過後の粘度を測定し、経時増粘の度合いを調べた。分散液の粘度変化が少ない程、長時間の塗工に対して安定である。

【０２１３】インク受容層諸物性の評価・測定方法２

前記インク受容層諸物性の評価・測定方法１と同様の評価を行った。更に下記に示す透明性、環境試験の評価を追加した。

【０２１４】４）透明性

透明ＰＥＴフィルムに塗工した試料について、ＪＩＳＫ−７１０５に従ってヘイズメーター（商品名：ＮＤＨ−１００１ＤＰ、日本電色（株）製）を用いてヘイズを測定した。

【０２１５】５）環境印字（ビーディング）

ビーディングの発生しやすい①常温低湿（２３℃、５％ＲＨ）と②高温高湿度（３０℃、８０％ＲＨ）の環境下で被記録媒体を１０時間放置・調湿した後、同環境で、前記インク受容層諸物性の評価・測定方法１における印字特性試験を行い、ビーディングについて評価した。

【０２１６】

【表７】

表6

実施例	20	21	22	23	24	25	参考例4	参考例5	26	27	28
アルミナ水和物	B	B	B	B	B	B	B	B	A	B	A
カップリング剤	①	①	①	①	①	①	①	なし	①	①	②
被覆面積の割合（%）	3.0	0.5	1.5	5.0	15.0	30.0	45.0	0(未処理)	3.0	3.0	5.0
分散状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
支持体	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP	WP	TP	WP
塗工スピード（m/分）	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
受容層の塗膜	○	○	○	○	○	○	○	×5)	○	○	○
光沢度	62.4	61.5	62.0	62.9	63.3	63.7	63.9	50.4	60.6	61.4	60.8
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.87	1.84	1.88	1.87	1.84	1.83	1.79	1.78	1.88	1.86	1.87
にじみ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
ESCAのピーク比	0.0273	0.0046	0.0136	0.0454	0.1365	0.2741	0.4101	0.0000	0.0275	0.0274	0.0456
分散液粘度、初期(cps)	153	165	156	148	146	142	141	185	135	225	128
〃 24時間後(cps)	272	298	277	261	257	250	251	655	240	395	232
ヘイズ（%）	1.5	2.0	1.7	1.4	1.3	1.3	1.2	3.9	—	1.8	—
23℃、5%RHビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎
30℃、80%RHビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎

5) クラック発生

【0217】

＊ ＊【表8】

表6（続き）

実施例	29	30	31	32	33	34	35	36	比較例1	37
アルミナ水和物	B	A	B	A	B	A	B	A	−(シリカ)	(第1層/第2層) B/B
カップリング剤	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	①	①/①
被覆面積の割合（%）	3.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	3.0	3.0/1.5
分散状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
支持体	RC	RC	WP	WP	TP	WP	RC	RC	TP	WP
塗工スピード（m/分）	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
受容層の塗膜	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
光沢度	63.0	60.7	62.9	61.0	62.3	60.1	62.5	60.4	5.1	63.0
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	1.87	1.86	1.85	1.88	1.84	1.86	1.87	1.86	1.75	1.85
にじみ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
ESCAのピーク比	0.0272	0.0181	0.0180	0.0179	0.0091	0.0093	0.0138	0.0136	0.0274	0.0137
分散液粘度、初期(cps)	148	139	155	140	160	142	154	137	176	—
〃 24時間後(cps)	265	246	274	244	286	251	270	244	324	—
ヘイズ（%）	—	—	—	—	1.7	—	—	—	95.4	—
23℃、5%RHビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
30℃、80%RHビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎

【0218】

【表9】

表６（続き）

実施例	38	39	40	41
アルミナ水和物（第１層／第２層）	B/B	－/B	－/B	－/B
カップリング剤	なし/①	－/①	－/①	－/①
被覆面積の割合（%）	0/1.5	－/1.5	－/1.5	－/1.5
分散状態	◎	◎	◎	◎
支持体	RC	WP	WP	WP
塗工スピード（m／分）	10	10	10	10
受容層の塗膜	○	○	○	○
光沢度	62.8	62.4	62.2	61.3
インク吸収性	◎	◎	○	○
画像濃度	1.83	1.84	1.83	1.84
にじみ	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎
耐水性	◎	△	△	△
ESCAのピーク比	0.0137	0.0136	0.0136	0.0137
分散液粘度、初期(cps)	──	──	──	──
〃 24時間後(cps)	──	──	──	──
ヘイズ（%）	──	──	──	──
23℃、5%RHビーディング	◎	○	○	○
30℃、80%RHビーディング	◎	○	○	○

【0219】実施例４２
実施例１のカップリング処理アルミナ水和物Ｂの１００重量部を下記組成の重合性化合物（いずれも液状で皮膜性なし）の混合液１０重量部にウレタンアクリレート（商品名アロニックスＭ１２１０、東亜合成化学工業＊（株）製）３重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名カヤラッドＤＰＨＡ、日本化薬（株）製）３重量部、２－ヒドロキシエチルアクリレート（商品名ＨＥＡ、大阪有機化学工業（株）製）４重量部、を攪拌しながら徐々に添加した後、分散機を用いて５０００ｒｐｍで３０分間分散し、更に２４時間ボールミル処理して分散液を得た。

【0220】基材として透明ポリエステルフィルム（商品名ルミラーＴ６０、厚み１００μｍ、東レ（株）製；ＴＰ）を用い、この表面にコロナ放電処理を施しながら、前記分散液を３００ｍ／分の塗工速度でＥＢコーター（ＥＢ装置：Ｅｎｅｒｇｙ Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｉｎｃ．製“Ｅｌｅｃｔｒｏｃｕｒｔａｉｎ”，加速電圧　１６０ｋＶ）を用いてコーティングし、乾燥塗工厚３０μｍのインク受容層を形成し、本発明の被記録媒体を得た。

【0221】得られた被記録媒体に対して種々の物性を後述の方法で測定・評価を行なった。結果を表８に示す。

【0222】実施例４３
実施例４２のシランカップリング処理アルミナ水和物をエチルセロソルブに分散した分散液（固形分濃度１８重量%）と下記組成からなる液とをアルミナ水和物の固形分重量（Ｐ）／ポリビニルブチラール－アクリル酸付加物の固形分重量（Ｂ）が１０／１となるようにそれぞれ計量して混合、攪拌した。

【0223】

ポリビニルブチラール－アクリル酸付加物ａ	１重量部
（数平均分子量３２５００、アクリロイル基７０（個／１分子））	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	１重量部
（商品名カヤラッドＤＰＨＡ、日本化薬（株）製）	
２，４－ジエチルチオキサントン	０．１重量部
（商品名カヤキュアＤＥＴＸ、日本化薬（株）製）	
４－ジメチルアミノ安息香酸エチル	０．１重量部
（商品名カヤキュアＥＰＡ、日本化薬（株）製）	
ｎ－ブタノール／エチルセロソルブ（重量比１：１）	９重量部

その後、２４時間ボールミル処理して混合分散液を得た。

【0224】基材として実施例４２と同じ透明ポリエステルフィルムを用い、この表面にコロナ放電処理を施しながら、上記分散液を１５０ｍ／分の塗工速度で塗工した後、１２０℃の乾燥炉を通し、更に８０℃の乾燥炉を通しながら紫外線照射（日本電池（株）製）を行なうことにより、乾燥塗工厚３０μｍのインク受容層を有する本発明の被記録媒体を得た。

【0225】得られた被記録媒体に対して、実施例４２と同様の方法で測定・評価した。その結果を表８に示※す。

【0226】実施例４４～４８
実施例４３のポリビニルブチラール－アクリル酸付加物（ａ）を下記表７に示す種々の重合性バインダーに代る以外は実施例４３と同様にして、本発明の被記録媒体を得た。

【0227】得られた被記録媒体に対して実施例４２同様の方法で測定・評価した。その結果を表８に示す。

【0228】
【表１０】

表7

実施例	重合性バインダー	数平均分子量	アクリロイル基（個／1分子）	その他、変更点など
44	ポリビニルブチラールーアクリル酸付加物	34400	110	塗工速度向上、200m／分で行った。
45	ポリビニルブチラールーアクリル酸付加物	115100	75	
46	ノボラック型エポキシアクリレート	3300	10	塗工速度低下、50m／分で行った。
47	スチレン－無水マレイン酸共重合体－アクリル酸付加物	600000	410	塗工速度向上、220m／分で行った。
48	スチレンーメタクリル酸共重合体とグリシジルメタクリレートとの反応物（前記構造式（f））	555000	35	塗工速度低下、70m／分で行った。

【0229】参考例6
実施例42のシランカップリング処理アルミナ水和物をエチルセロソルブに分散した分散液（固形分濃度18重量％）と重合性を有しないポリビニルブチラール（商品名エスレックBM－1、分子量40200、積水化学工業（株）製）のメチルセロソルブ溶液（固形分濃度10％）とをアルミナ水和物の固形分重量（P）／ポリビニルブチラール（B）が10／1となるようにそれぞれ計量して撹拌した後、24時間ボールミルで処理して混合分散液を得た。

【0230】基材として実施例42と同じポリエステルフィルムを用い、この表面にコロナ放電処理を施しながら、上記分散液を150m／分の塗工速度で塗工し、120℃の乾燥炉に通して乾燥した。乾燥塗工厚30μmのインク受容層を形成して本発明の被記録媒体を得た。

【0231】得られた被記録媒体に対して実施例42と同様の方法で測定・評価した。その結果を表8に示す。

【0232】実施例49～52及び参考例7 ＊

＊実施例42のシランカップリング処理アルミナ水和物の製造の際、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの添加量を前記表2に示す実施例2から参考例1のようにした以外は同様に処理してシランカップリング処理アルミナ水和物を得た。

【0233】さらに実施例43と同様に分散、塗工、乾燥、紫外線照射して本発明の被記録媒体を得た。同様に測定・評価を行った。結果を表8に示す。

【0234】実施例53
実施例42のアルミナ水和物Bをアルミナ水和物Aにかえる以外は同様にしてシランカップリング処理し、実施例43と同様に混合分散液を作製し塗工、乾燥、紫外線照射を行って、本発明の被記録媒体を得た。同様の方法で測定・評価した。結果を表8に示す。

【0235】実施例54
実施例42同様のシランカップリング処理をアルミナ水和物Aに施し、それをエチルセロソルブに分散した分散液（固形分濃度18重量％）を下記組成

ポリビニルアセタール（商品名エスレックKS－1、積水化学工業（株）製）	1重量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名カヤラッドDPHA、日本化薬（株）製）	1重量部
2，4－ジエチルチオキサントン（商品名カヤキュアDETX、日本化薬（株）製）	0．1重量部
4－ジメチルアミノ安息香酸エチル（商品名カヤキュアEPA、日本化薬（株）製）	0．1重量部
n－ブタノール／エチルセロソルブ（重量比　1／1）	9重量部

からなる液とをアルミナ水和物の固形分重量／（ポリビニルアセタール＋ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）の固形分重量が10／1となるようにして、実施例43と同様に混合分散液を作製し、塗工、乾燥、紫外線照射して本発明の被記録媒体を得た。同様に測定・評価を行い、結果を表8に示す。 ※

※【0236】実施例55　乾式処理
アルミナ水和物B（100重量部）をヘンシェルミキサーに仕込み、混合撹拌しながらγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（1．12重量部）とキシレン（100重量部）とを混合した溶液を徐々に噴霧添加した。添加終了後、75℃に加熱し揮散したキシレンのみ

を回収した。さらに120℃で3時間加熱、乾燥してシランカップリング処理アルミナ水和物を得た。（カップリング処理されている被覆面積の割合が1．5％となる様に添加した。）
以下、実施例43同様に分散、塗工、乾燥、紫外線照射して本発明の被記録媒体を得た。同様に測定・評価を行った。結果を表8に示す。
【0237】実施例56 インテグラルブレンド
カップリング処理したアルミナ水和物Bを未処理のアルミナ水和物Bに変更し、さらにγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（1．12重量部）を含むメチルセロソルブ溶液を添加する以外は実施例43と同様に分散液を調製し、塗工、乾燥、紫外線照射を行って本発明の被記録媒体を得た。同様の方法で測定・評価した。結果を表8に示す。
【0238】実施例57～65
アルミナ水和物AとBに対して前記表3に示したカップリング剤を用い、表8に示す組合せと添加量で実施例42同様に処理してカップリング処理アルミナ水和物を得た。これらを用い実施例43同様に分散、塗工、乾燥、紫外線照射して本発明の被記録媒体を得た。同様の方法で測定・評価した。結果を表8に示す。
【0239】基材としては透明ポリエステルフィルム（TP）の他にレジンコート紙（新王子製紙（株）製、厚み180μm：RC）あるいは白色ポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラーX－21、厚み100μm：WP）も使用した。
【0240】実施例66
実施例45のアルミナ水和物はシランカップリング処理アルミナ水和物だけであったが、これをシランカップリング処理アルミナ水和物とシリカ（コロイダルシリカ、商品名スノーテックスIPA－ST、イソプロパノール30重量％分散液、日産化学工業（株））を、固形分重量比で8／2になるように用いる以外は実施例43同様に分散、塗工、乾燥、紫外線照射して本発明の被記録媒体を得た。同様に測定・評価し、その結果を表8に示す。
【0241】参考例8
カップリング処理を行っていないアルミナ水和物Bをイオン交換水に分散した分散液（固形分濃度18重量％）とポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製、ゴーセノールNH－18）をイオン交換水に溶解した水溶液（固形分濃度10％）とを固形分重量比P／B比＝10／1となるようにそれぞれ計量して24時間ボールミル処理して混合分散液（固形分濃度15重量％）を得た。
【0242】この分散液を10m／分の塗工速度でコーティングし、120℃の乾燥炉に通して乾燥して、乾燥塗工厚30μmの本発明の被記録媒体を得た。実施例42と同様に測定評価を行った。結果を表8に示す。
【0243】参考例9
参考例8において、塗工速度を50m／分とした以外は同様に本発明の被記録媒体を作製し評価した。結果を表8に示す。
【0244】なお、評価・測定方法は以下のようにして行った。
【0245】分散液諸物性及びインク受容層諸物性の評価については前記分散液諸物性の評価・測定方法1及びインク受容層諸物性の評価・測定方法1と同様である。
【0246】但し、以下の表面硬度の評価を追加した。
6）表面硬度
（1）鉛筆硬度：JIS K5400に準じてインク受容層表面を測定。但し1kgを500gに変更。
【0247】（2）ボールペン傷：キャップをしたボールペン（パイロット（株）製、BP－P、黒）で通常図示する程度で触れてみて、目視で傷の付かないものを○、傷付いたものを×とした。
【0248】
【表11】

表8

実施例	42	43	44	45	46	47	48	参考例6	49	50	51
アルミナ水和物	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
カップリング剤	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①
被覆面積の割合 (%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	5.0	15.0
分散状態	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎
支持体	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP	TP
塗工スピード (m/分)	300	150	200	150	50	220	70	150	150	150	150
インク受容層の塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面硬度 (1)	2H～3H	2H～3H	3H	2H～3H	H	2H～3H	2H	F	2H～3H	2H～3H	2H～3H
表面硬度 (2)	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0249】

【表12】

表8(続き)

実施例	52	参考例7	53	54	55	56	57	58	59	60
アルミナ水和物	B	B	A	A	B	B	A	B	A	A
カップリング剤	①	①	①	①	①	①	②	③	④	⑤
被覆面積の割合 (%)	30.0	45.0	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	5.0	2.0	2.0
分散状態	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
支持体	TP	TP	TP	TP	TP	TP	RC	RC	RC	WP
塗工スピード (m/分)	150	150	150	100	150	150	150	150	150	150
インク受容層の塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢度	—	—	—	—	—	—	61.7	63.0	62.0	62.8
表面硬度 (1)	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H
表面硬度 (2)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インク吸収性	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	—	—	—	—	—	—	1.75	1.77	1.75	1.80
ビーディング	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0250】

【表13】

表8（続き）

実施例	61	62	63	64	65	66	参考例8	参考例9
アルミナ水和物	A	B	A	B	A	B	B	B
カップリング剤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	①	—	—
被覆面積の割合（%）	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	0	0
分散状態	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
支持体	WP	TP	RC	TP	TP	TP	TP	TP
塗工スピード（m／分）	150	150	150	150	150	150	10	50
インク受容層の塗膜状態	○	○	○	○	○	○(やや粗面)	○	×(未乾燥)
光沢度	61.8	62.9	61.9	62.5	62.0	53.5	—	—
表面硬度（1）	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	2H～3H	H	F～H	HB以下
表面硬度（2）	○	○	○	○	○	○	×	×
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
画像濃度	1.75	1.79	1.75	1.81	1.77	—	—	—
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△

【0251】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

1）分散媒の自由度が広く、分散液が安定で、かつその製造条件、塗工条件、乾燥条件のマージンが広く、高速塗工可能な高生産性の被記録媒体の製造方法が提供でき、

2）表面の均一性が高く、透明性、高光沢、高画像濃度、高解像性、高インク吸収性、かつ高耐水性の高画質な被記録媒体が得られる。特に支持体としてレジンコート紙を用いた場合は、通常の写真プリントと同じ光沢感、触感、風合いのものが得られる。

3）インク受容層の表面硬度が向上し、傷付きにくい被記録媒体が得られる。

【0252】特に塗工分散液が水系の場合には、＊

＊4）インク受容層が透明で画像濃度、解像性が高く、色調が鮮明であると共に、環境条件の厳しい雰囲気においてもビーディングし難く、滲み難い、高画質、高耐候な被記録媒体が得られる。

5）塗工分散液の分散安定性が高く、高固形分濃度の分散液としても粘度の経時増加が少なく、クラックが入り難く厚塗り可能な分散液により製造される高生産性、高画質な被記録媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

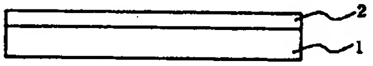
【図1】本発明の被記録媒体の一実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

1　基材

2　インク受容層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者　近藤　祐司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号　キヤノン株式会社内